

BEST AVAILABLE COPY

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 203 554
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86107073.8

(51) Int. Cl.: **C 10 L 1/18**

(22) Anmeldetag: 24.05.86

(30) Priorität: 29.05.85 DE 3519196
13.05.86 DE 3616056

(71) Anmelder: Ruhrchemie Aktiengesellschaft,
Bruchstrasse 219, D-4200 Oberhausen 11 (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.12.86
Patentblatt 86/49

(72) Erfinder: Payer, Wolfgang, Dr., Dipl.-Chem.,
Zedernweg 58, D-4230 Wesel 1 (DE)
Erfinder: Bexten, Ludger, Dr., Dipl.-Chem., Im Freihof 9,
D-4224 Hünxe (DE)
Erfinder: Hobes, John, Dr., Dipl.-Chem., Ernastrasse 2 b,
D-4220 Dinslaken (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

(74) Vertreter: Reichelt, Karl-Heinz, Dr., Ruhrchemie
Aktiengesellschaft Postfach 13 01 60,
D-4200 Oberhausen 11 (DE)

(54) Verwendung von Ethylen-Terpolymerisaten als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate.

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung von Ethylen-Diisobutyl- Vinylacetat- Terpolymerisaten als Zusatzstoff für Mineralöle und Mineralöldestillate. Durch Zusatz der genannten Terpolymerisate wird das Kälteverhalten der Mineralöle und Mineralöldestillate deutlich verbessert.

EP 0 203 554 A1

- 1 -

Oberhausen 11,
PLD recht-sei

0 203 554
12.05.1986
R 1999

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11

Verwendung von Ethylen-Terpolymerisaten als
Additive für Mineralöle und Mineralöldestil-
late

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Terpolymerisaten aus Ethylen, Diisobutylen und Vinylacetat zur Verbesserung der Fließfähigkeit und des Kälteverhaltens von Mineralölen und Mineralöldestillaten.

- 5 Mineralöle wie Rohöl, Dieselkraftstoff oder Heizöl enthalten in unterschiedlichen Mengen langkettige Paraffine (Wachse) gelöst, die bei niedrigen Temperaturen auskristallisieren. Dadurch entstehen Feststoffablagerungen, die häufig zu Störungen bei Gewinnung, Transport
10 und Einsatz von Mineralölen führen. So kann z.B. die Arbeitsfähigkeit von Förder- und Transporteinrichtungen für Rohöl bis zu deren völligem Ausfall beeinträchtigt werden. Bei Dieselmotoren und Feuerungsanlagen können Verstopfungen der Filter auftreten, die eine
15 sichere Dosierung der Brennstoffe verhindern und schließlich in einer Unterbrechung der Kraftstoff- bzw. Heizmittelzufuhr resultieren.

- Um diese unerwünschte Feststoffbildung zu vermeiden, setzt man Mineralölen Additive zu, die der Entstehung
20 von Paraffinkristallen und damit einem Anstieg der Viskosität der Öle entgegenwirken.

Das Fließ- und Kälteverhalten von Mineralölen und Mineralöldestillaten wird durch Angabe des Pour Points und des Cold-Filter-Plugging-Points (CFP-Point) beschrieben. Der Pour Point (bestimmt nach DIN 51 597) stellt die

5 niedrigste Temperatur dar, bei welcher ein Mineralöl oder Mineralöldestillat gerade noch fließt. Der Cold-Filter-Plugging-Point (bestimmt nach DIN 51 428) bezeichnet den Grenzwert der Filtrierbarkeit. Aus wirtschaftlichen Gründen ist man daran interessiert, daß

10 ein einziges Additiv sowohl den Pour-Point als auch den Cold-Filter-Plugging-Point in die gewünschte Richtung beeinflusst.

Typische Pour Point-Erniedriger und Fließverbesserer für Rohöle und Mitteldestillate sind Copolymerisate des

15 Ethylens mit Carbonsäureestern des Vinylalkohols. Besonders bewährt haben sich unter ihnen Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate. Solche Mischpolymerisate und ihre Verwendung sind z.B. in der DE-PS 1 914 756 beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt im allgemeinen

20 durch Copolymerisation der Monomeren in Autoklaven bei Temperaturen von 80 bis 150°C und Drücken von 5 bis 15 MPa in Gegenwart von Peroxiden als Initiatoren und organischen Lösungsmitteln als Reaktionsmedium.

Ein Nachteil der Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisate ist,

25 daß sie wohl den CFP-Point von Mitteldestillaten verbessern, den Pour-Point aber nur wenig erniedrigen.

Es bestand daher die Aufgabe, Additive für Mineralöle bereitzustellen, die sowohl den CFP-Point als auch den Pour-Point fühlbar erniedrigen.

Die Erfindung besteht in der Verwendung von Terpolymerisaten, die neben Ethylen 0,5 bis 20 Gew.-% Diisobutylen und 20 bis 35 Gew.-% Vinylacetat enthalten und die eine mittlere Molmasse von 500 bis 10.000 g . mol⁻¹ aufweisen als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate.

Es ist überraschend, daß die gestellte Aufgabe durch die erfindungsgemäße Verwendung bestimmter Terpolymerisate gelöst wird. Denn es war nicht vorauszusehen, daß Terpolymerisate aus Ethylen, Diisobutylen und Vinylacetat gleichzeitig den CFP-Point und den Pour-Point von Mineralölen und Mineralöldestillaten deutlich herabsetzen.

Zwar sind aus der EP O 099 646 A1 Terpolymerisate aus Ethylen, Isoolefin, insbesondere Isobuten und Vinylacetat als Fließverbesserer bekannt. Diese Produkte weisen jedoch nur geringe Wirksamkeit als Pour-Point- und CFP-Point-Erniedriger auf.

Die in einem Dampfphasenosmometer unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel gemessene mittlere Molmasse der erfindungsgemäß eingesetzten Terpolymerisate beträgt 500 bis 10.000 g . mol⁻¹, bevorzugt werden Polymerisate mit einer Molmasse von 1.000 bis 5.000 g . mol⁻¹.

Die als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate verwendeten Ethylen-Terpolymerisate enthalten 0,5 bis 20 Gew.-% Diisobutylen. Besonders bewährt haben sich Terpolymerisate mit einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-% des C₈-Olefins (jeweils bezogen auf das Terpolymerisat).

Vinylacetat ist in den Terpolymerisaten in einem Anteil von 20 bis 35 Gew.-% enthalten, bevorzugt wird ein Anteil von 22 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Terpolymerisat.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung verwendet man Terpolymerisate, deren Schmelzviskosität (gemessen bei 140°C) 100 bis 1.000 mPa . s beträgt. Die Bestimmung der Schmelzviskosität erfolgt in einem Rotationsviskosimeter nach der Deutschen Norm DIN 53019.

Die Terpolymerisate aus Ethylen, Diisobutylen und Vinylacetat enthalten Verzweigungen. Diese gehen zurück auf den Einbau des Diisobutylen und des Ethylens in das Makromolekül. Je 100 CH₂-Gruppen weisen die Terpolymerisate 6 bis 20 CH₃-Gruppen in den Seitenketten auf, die nicht aus dem Vinylacetat herrühren. Bevorzugt eingesetzt werden nach der Erfindung Terpolymerisate, die 7 bis 15 CH₃-Gruppen je 100 CH₂-Gruppen in den Seitenketten enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Terpolymerisate geht man von Gemischen aus Ethylen, Diisobutylen und Vinylacetat aus, die in Gegenwart Radikale bildender Initiatoren wie Peroxide bei Drücken oberhalb 50 mPa und bei Temperaturen von 150 bis 350°C in Abwesenheit von organischen Lösungsmitteln polymerisiert werden. Das Molekulargewicht der Terpolymerisate wird vorzugsweise durch das auch als Molekulargewichtsregler wirkende Diisobutylen eingestellt. Andere Molekulargewichtsregler wie Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ketone können jedoch zusätzlich in einer Menge von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Monomerengemisch, verwendet werden. Besonders geeignet als Molekulargewichtsregler ist Propionaldehyd. Zur Polymerisation werden Monomerengemische eingesetzt, die 79 bis 20 Gew.-% Ethylen, 1 bis 40 Gew.-% Diisobutylen und 20 bis 40 Gew.-% Vinylacetat enthalten.

Im allgemeinen setzt man das Terpolymerisat den Mineralölen bzw. den Mineralölfractionen in Form von 40 bis 60 Gew.-%igen Lösungen in einem aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoff oder in einem Kohlenwasserstoffgemisch zu. Sehr bewährt hat sich als Lösungsmittel z.B. Kerosin. Die Polymerisatmenge, bezogen auf Mineralöl bzw. Mineralölfraction, soll 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-%, betragen. Das Terpolymerisat kann allein oder auch zusammen mit anderen Additiven verwendet werden, beispielsweise mit Entwachungshilfsmitteln, Korrosionsinhibitoren, Antioxidantien oder Schlamminhibitoren.

Die erfindungsgemäße Verwendung von Ethylen-Diisobutylen-Vinylacetat-Terpolymerisaten als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Die Beispiele A - C betreffen Herstellung und Eigenschaften von Ethylen-Diisobutylen-Vinylacetat-Terpolymerisaten. In den Beispielen D - F sind Herstellung und Eigenschaften von Polymerisaten beschrieben, die als Vergleichssubstanzen herangezogen werden.

In den Beispielen 1 - 3 sind Angaben über die Wirksamkeit der erfindungsgemäß als Additive verwendeten Terpolymerisate für Mineralöle und Mineralöldestillate zusammengestellt. Diesen Angaben werden in den Beispielen 4 - 6 mit Vergleichssubstanzen erhaltene Werte gegenübergestellt.

Beispiele A - C: Herstellung von Ethylen-Diisobutylen-Vinylacetat-Terpolymerisaten

Ethylen, Diisobutylen (technisches Diisobutylen mit ca. 75 Gew.-% 2,4,4-Trimethylpenten-1) und Vinylacetat werden kontinuier-

lich in einem Autoklaven polymerisiert. Das Monomeren-
gemisch wird beim Reaktionsdruck in den Autoklaven ein-
gespeist, nachdem die für die Aufrechterhaltung der
Polymerisation erforderliche Menge Peroxid als Lösung
5 in einer Benzinfraktion zugesetzt worden ist. Die Ver-
weilzeit beträgt etwa 80 sec.

In entsprechender Weise erfolgt die Herstellung der
Terpolymerisate der Beispiele D - F.

Die jeweiligen Polymerisationsbedingungen und die für
10 die erhaltenen Polymere charakteristischen Eigenschafts-
werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Vinylacetatgehalt in den Polymeren wird nach der
Pyrolysemethode bestimmt. Hierzu werden 200 mg des Poly-
meren mit 300 mg reinem Polyethylen in einem Pyrolyse-
15 kolben 5 Minuten auf 450°C erhitzt und die Spaltgase in
einem 250 ml-Rundkolben aufgefangen. Die gebildete Essig-
säure wird mit einer NaJ/KJO₃-Lösung umgesetzt und mit
Na₂S₂O₃-Lösung das freiwerdende Jod titriert.

Die Bestimmung des Verzweigungsgrades der Polymerisate er-
20 folgt durch H-NMR-Spektroskopie. Unter Verzweigungsgrad
wird in den folgenden Beispielen die Anzahl CH₃-Gruppen
je 100 CH₂-Gruppen mit Ausnahme der CH₃-Gruppen, die aus
dem Acetatrest stammen, verstanden. Die Viskosität wird
bei 140°C mit einem Rotovisco System MV 11 (Hersteller
25 Haake, Karlsruhe) gemessen. Der Diisobutylen-Gehalt im
Polymerisat wird durch 13 C-NMR-Spektroskopie ermittelt.

Tabelle 1: Herstellung und Eigenschaften der Ethylen-Diisobutyl-
Vinylacetat-Terpolymerisate

Beispiel	A	B	C	D	E	F
Reaktionsbedingungen						
Druck (MPa)	150	150	150	150	150	150
Temperatur (°C)	200	200	230	160	230	230
Einsatzgemische						
Ethylen (Gew.-%)	56,5	60,4	61,5	65,3	70,4	70,9
Isobutylene (Gew.-%)	-	-	-	-	15,0	14,9
Diisobutylene (Gew.-%)	19,8	9,8	10,0	26,5	-	-
Vinylacetat (Gew.-%)	23,7	28,1	27,2	19,1	15,1	25,4
Initiator (Gew.-ppm)	7100	226	85			
Propionaldehyd (Gew.-ppm)	-	1,7	1,3			
(als Regler)						
Kennzeichnung der Polymerisate						
Verzweigung ($\text{CH}_3/100 \text{ CH}_2$)	13,2	7,6	8,2	16,4		
Diisobutylene (Gew.-%)	5,6	3,4	3,4	8,1		
Vinylacetat (Gew.-%)	23,0	25,7	25,4	18,2	14,6	24,2
Viskosität bei 140°C (mPa.s)	210	240	254	550	220	205

Beispiele 1 - 6

In den folgenden Beispielen 1 - 6 wird die Wirksamkeit verschiedener Ethylen-Diisobutylen-Vinylacetat- und Ethylen-Isobutylen-Vinylacetat-Terpolymerisate als

5 Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate an Hand des CFPP-Tests (Kalt-Filter-Verstopfungspunkt-Test) und durch Bestimmung des Pour-Points beschrieben. Die Beispiele 1 - 3 beschreiben die Verwendung erfindungsgemäßer Terpolymerisate, die Beispiele 4 - 6 betreffen

10 den Einsatz von Terpolymerisaten, die außerhalb der Erfindung liegen und dienen dem Vergleich. Die Durchführung des Tests erfolgt nach DIN 51428, sie ist auch in J. of the Inst. of Petr., Bd. 52, Juni 1966, S. 173 bis 185 publiziert. Die Messung des Pour-Points erfolgt

15 nach DIN 51597.

Zur Prüfung werden drei Mitteldestillate M1, M2 und M3 eingesetzt, die durch die in Tabelle 2 zusammengestellten Eigenschaftswerte gekennzeichnet sind.

Tabelle 2: Charakteristik der Mitteldestillate

20		M 1	M 2	M 3
	Siedeanalyse (°C)			
	Siedeanfang	180	209	182
	5 %	202	281	213
	50 %	297	289	281
25	90 %	357	356	349
	Siedeende	357	368	370
	Pour-Point (°C)	- 6	- 9	-
	CFPP-Werte (°C)	+ 1	- 1	- 6

Tabelle 3: Wirksamkeit der erfindungsgemäß als Zusatz zu Mineralölfractionen verwendeten Ethylen-Diisobutylen-Vinylacetat-Terpolymerisate (Beispiele 1 - 3) im Vergleich zu anderen Terpolymerisaten (Beispiele 4-6)

Beispiel	Polymerisat aus Beispiel	Polymerisat Konzentra- tion (ppm)*	CFPP-Wert (°C)		Pour Point (°C)	
			M 1	M 2	M 1	M 2
1	A	100	- 7	- 4	-	-
		300	-	- 4	-	-
		400	-12	-10	-20	-23
2	B	100	- 9	- 4	-	-
		300	-	- 4	-	-
		400	-14	- 7	-23	-23
3	C	100	- 8	- 5	-	-
		300	-	- 9	-	-
		400	-14	- 9	-21	-22
4	D	100	- 6	- 4	-	-
		300	-	- 5	-	-
		400	-10	- 8	-17	-16
5	E	100	- 2	- 3	-	-
		300	-	- 5	-	-
		400	- 4	- 5	-12	-18
6	F	100	+ 1	- 1	-	-
		300	-	- 4	-	-
		400	0	- 4	-18	-24

* Gew.-ppm bezogen auf Mitteldestillat

Die in Tabelle 3 zusammengefaßten Ergebnisse zeigen,
daß nur wachsartige Terpolymerisate, die qualitativ
Diisobutylen als Termonomer und quantitativ 20 bis
35 Gew.-% Vinylacetat enthalten, sowohl den Pour Point
5 als auch den CFP-Point in einem von der Praxis ge-
wünschten Maße herabsetzen.

0 203 554

Oberhausen 11, 12.05.1986
PLD recht-sei R 1999

- 1 -

Ruhrchemie Aktiengesellschaft, Oberhausen 11

Patentansprüche

- 1.) Verwendung von Terpolymerisaten, die neben Ethylen 0,5 bis 20 Gew.-% Diisobutylen und 20 bis 35 Gew.-% Vinylacetat (jeweils bezogen auf das Terpolymerisat) enthalten und die eine mittlere Molmasse von 500 bis 10.000 g . mol⁻¹ aufweisen als Additive für Mineralöle und Mineralöldestillate.
- 2.) Verwendung von Terpolymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 15 Gew.-% Diisobutylen (bezogen auf das Terpolymerisat) enthalten.
- 3.) Verwendung von Terpolymerisaten nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie 22 bis 30 Gew.-% Vinylacetat (bezogen auf das Terpolymerisat) enthalten.
- 4.) Verwendung von Terpolymerisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Molmasse 1.000 bis 5.000 g . mol⁻¹ beträgt.
- 5.) Verwendung von Terpolymerisaten nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelzviskosität (gemessen bei 140°C) 100 bis 1.000 mPa . s beträgt.

6.) Mineralöl- und Mineralöldestillatzubereitung, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,001 bis 2, vorzugsweise 0,005 bis 0,5 Gew.-% (bezogen auf das Mineralöl bzw. das Mineralöldestillat) eines Terpolymerisats enthalten, das aus Ethylen und 0,5 bis 20 Gew.-% Diisobutylene und 20 bis 35 Gew.-% Vinylacetat (bezogen auf das Terpolymerisat) besteht.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0 203 554

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 7073

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)		
A	EP-A-0 099 646 (EXXON) * Ansprüche 1, 10, 12 *	1-6	C 10 L 1/18 C 08 F 210/02		

A	EP-A-0 003 489 (ICI) * Ansprüche 1, 4; Seite 1, Zeile 25 - Seite 2, Zeile 5 *	1, 6			

A	GB-A-2 065 676 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Zusammenfassung; Ansprüche 1, 10 *	1, 6			

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)		
			C 10 L C 08 F		
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22-08-1986	Prüfer DE LA MORINERIE B.M.		
<table border="0"><tr><td style="vertical-align: top;">KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td style="vertical-align: top;">E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				